

## Estudio de las propiedades físicas de películas policristalinas de CdO depositadas por baño químico

MAURICIO ORTEGA-LÓPEZ, ARTURO MORALES-ACEVEDO

*Departamento de Ingeniería Eléctrica*

*Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN*

*Apartado postal 14-740, 07000 México, D.F., México*

Y

BOKHIMI

*Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México*

*Ciudad Universitaria, 04510 México, D.F.*

Recibido el 5 de diciembre de 1995; aceptado el 24 de abril de 1996

RESUMEN. Se prepararon películas policristalinas de CdO por el método de baño químico (*chemical bath deposition*) a partir de soluciones conteniendo cloruro de cadmio, hidróxido de amoníaco y peróxido de hidrógeno. Los estudios de difracción de rayos X y las mediciones de transmitancia en el infrarrojo (IR) indican que el material obtenido en el proceso de depósito es amorfo o policristalino, dependiendo de la temperatura de crecimiento, y consiste de una mezcla sólida de amoníaco molecular con radicales OH libres. El material policristalino resultó ser peróxido de cadmio ( $\text{CdO}_2$ ) con cristalitas preferencialmente orientados en la dirección (011) de la fase cúbica. Después de un recocido a temperaturas de  $200^\circ\text{C}$  o mayores, este material se transforma en CdO policristalino manteniéndose la orientación preferencial antes indicada.

De acuerdo con los resultados de mediciones Hall, el material policristalino recocido tiene una conductividad tipo N con concentraciones de electrones del orden de  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  y una movilidad promedio de  $50 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . Este material tiene un ancho de banda óptico de  $2.67 \text{ eV}$  asociado a transiciones directas, y en el rango de baja energía fue posible observar transiciones indirectas con una energía característica del orden de  $1.09 \text{ eV}$ , valor que concuerda con el valor predicho teóricamente por otros autores.

ABSTRACT. Polycrystalline thin films of CdO were prepared by chemical bath deposition using aqueous solutions containing cadmium chloride, ammonium hydroxide and hydrogen peroxide. The X-ray diffraction studies and IR-transmittance measurements reveal that the as-grown material is amorphous or polycrystalline depending upon the growing temperature. Polycrystalline as-grown material is cubic cadmium peroxide oriented preferentially in the (011) direction containing free hydroxide and ammonia ions. After annealing at temperatures higher than  $200^\circ\text{C}$ , the polycrystalline as-grown films become cadmium oxide free from hydroxide and ammonia ions. These films crystallize in the NaCl structure with the same preferential orientation of the as-grown material. Hall measurements indicated that the annealed polycrystalline films had an N type conductivity with an electron concentration around  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , and mobilities of the order of  $50 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . The energy value for direct band-gap, calculated from UV-transmittance data, was about  $2.67 \text{ eV}$ . In addition, in the low energy range it was possible to observe indirect transitions with a characteristic energy of the order of  $1.09 \text{ eV}$ . This value is in good agreement with the theoretical value reported previously by other researchers.

PACS: 73.60.F

## 1. INTRODUCCIÓN

En años recientes ha habido un gran interés en los compuestos semiconductores II-VI y I-III-V para su aplicación en la fabricación de celdas solares. Actualmente las celdas solares basadas en CdTe y CuInSe<sub>2</sub> como materiales ópticamente activos han alcanzado eficiencias mayores al 15% [1]. En estos dispositivos el CdS juega el papel de ventana óptica y es usualmente preparado por el método de baño químico (*chemical bath deposition*). Por esa razón también se ha renovado el interés en los métodos químicos para la obtención de películas semiconductoras, aunado a su comprobada economía y versatilidad.

El CdO es un material con propiedades físicas similares al CdS y eventualmente aquel podría sustituir a éste como ventana óptica en celdas solares. Esta posibilidad se debe a que, como mostraremos en este trabajo, el CdO obtenido por técnicas de bajo costo, como es la de baño químico, es un semiconductor típicamente degenerado y no requiere de impurificación adicional para lograr una buena conductividad, mientras que las películas de CdS requieren de algún proceso para aumentar su conductividad hasta un valor apropiado para su aplicación en celdas. Debe notarse que el CdO ha sido usado en la formación de heterouniones con otros semiconductores [2], pero su utilidad como ventana óptica en celdas solares ha sido poco explorada. Sin embargo, recientemente este material se ha utilizado en celdas de CuInSe<sub>2</sub> [3] y CdTe [4] con resultados promisorios.

El CdO es un material que cristaliza con la estructura del NaCl, y usualmente posee una conductividad tipo N [5]. Los cálculos teóricos sobre la estructura de bandas de este material predicen la existencia de transiciones indirectas de baja energía (con energías características de 0.8 y 1.2 eV) y transiciones directas con energías mayores a 2.3 eV, la cual corresponde a la banda fundamental [6]. No obstante estas predicciones, los valores del ancho de banda óptico fundamental reportados en la literatura varían entre 2.2 eV y 2.8 eV [4, 7], mientras que las transiciones indirectas de más baja energía (umbral de 0.8 eV) no han sido observadas experimentalmente [8].

En el pasado el CdO ha sido preparado por varios métodos tales como evaporación reactiva [9], rocío químico [4] y baño químico [10]. En este trabajo se presentan los resultados obtenidos en la preparación y caracterización de las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas de películas policristalinas de CdO depositadas por el método de baño químico con base en una tecnología de bajo costo que permite tener altas razones de crecimiento, alta conductividad y propiedades ópticas típicas del CdO cristalino.

## 2. DETALLES EXPERIMENTALES

Las películas de óxido de cadmio se prepararon por baño químico sobre placas de vidrio porta-objetos. Este método se basa en la precipitación controlada de los iones de elementos que componen al material a preparar [11]. El equipo experimental se esquematiza en la Fig. 1. En nuestros experimentos se utilizaron soluciones acuosas de cloruro de cadmio, peróxido de hidrógeno e hidróxido de amonía con un volumen total de 80 ml. La concentración de la sal de cadmio fue 0.04 M en todos los casos, mientras que la cantidad de

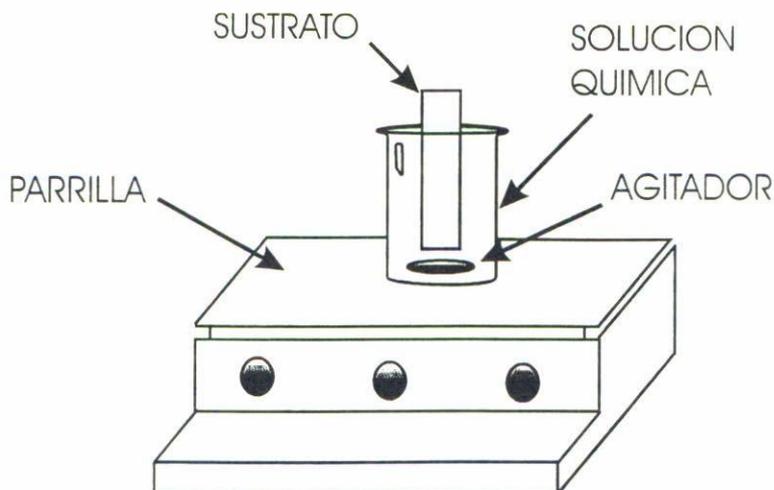


FIGURA 1. Esquema del equipo experimental utilizado en la realización de los depósitos químicos.

peróxido de hidrógeno (al 30%) se varió entre 0.1 y 1.1 ml; el pH se controló entre 10.5 y 11.5 unidades variando la concentración de hidróxido de amonía. Para el depósito se exploró el intervalo de temperatura desde 25°C hasta 80°C, pero el intervalo más adecuado estuvo entre 45°C y 50°C, motivo por el cual la mayoría de los depósitos se realizaron en este intervalo de temperatura. Previo al depósito, los vidrios se sometieron a una limpieza que consistió de un desengrasado en xileno caliente, y enjuagues sucesivos en acetona y agua deionizada.

En el proceso de depósito, primero se prepara la solución acuosa del cloruro de cadmio e hidróxido de amonía, se lleva a la temperatura requerida y se introduce el sustrato colocándolo verticalmente sobre la pared del recipiente; luego se agrega el peróxido de hidrógeno y la solución se agita brevemente para homogeneizarla. El tiempo de depósito que se reporta aquí es el que transcurre una vez que se agrega el peróxido. Los recocidos de las películas se realizaron a temperaturas de 200°C, 275°C y 300°C en atmósfera de nitrógeno u oxígeno seco.

El espesor de las películas se midió con un perfilómetro Sloan Dektak II, una vez que se había formado un escalón al introducir una porción de la película en una solución (0.4 M) de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . El análisis de la estructura cristalina se realizó por difracción de rayos X a temperatura ambiente usando un difractómetro Siemens D-5000 mediante la radiación  $\text{CuK}\alpha$  y un monocromador de grafito. La intensidad de difracción fue determinada barriendo desde 28° hasta 110° en intervalos de 0.02° con tiempos de medición de 2 segundos por punto. La concentración de portadores, la movilidad y el tipo de conductividad se determinaron mediante mediciones Hall a temperatura ambiente. Las propiedades ópticas fueron determinadas a partir de mediciones de transmitancia en los intervalos ultravioleta-visible (UV) e infrarrojo (IR), utilizando espectrofotómetros UNICAM 8700 y Nicolet Magna-IR 750, respectivamente.

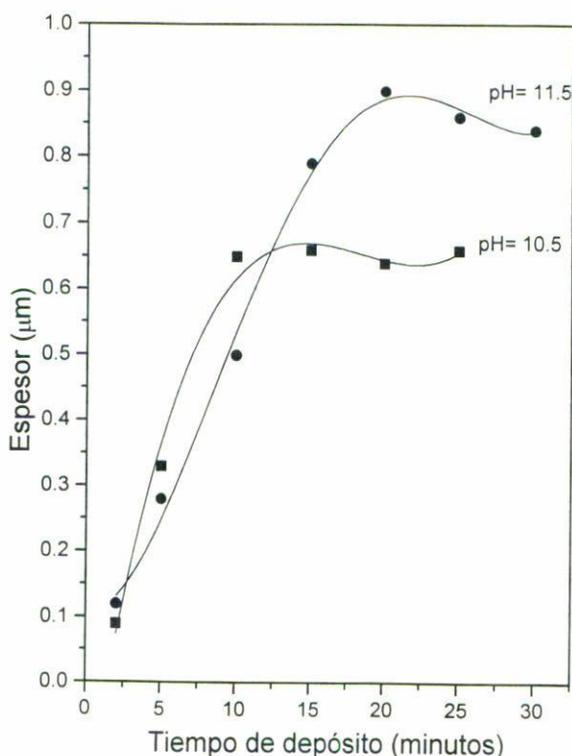


FIGURA 2. Gráfico de espesor *vs.* tiempo de depósito de las muestras preparadas con soluciones con pH de 10.5 y 11.5 a 45°C.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1. Razón de depósito

Se observó que el espesor de las películas está determinado por la temperatura, el pH de las soluciones y las concentraciones de cloruro de cadmio y peróxido de hidrógeno. En los experimentos realizados se mantuvieron constantes la temperatura y la concentración de la sal de cadmio a los valores indicados anteriormente.

##### 3.1.1. Efectos del pH de la solución

En la Fig. 2 se muestran gráficas del espesor de las películas de CdO en función del tiempo de depósito. Éstas se prepararon a 45°C a partir de soluciones conteniendo 0.4 ml de peróxido de hidrógeno; las unidades de pH se indican en la figura. Nótese que, independientemente del pH, el espesor tiende a incrementarse con el tiempo, hasta alcanzar un valor de saturación. La saturación del espesor es un comportamiento usualmente observado en la preparación de materiales por el método de baño químico. Esto se debe a que las soluciones de partida están supersaturadas, de modo que al inicio el producto iónico es mayor que la constante del producto de solubilidad del material en preparación. A medida que la reacción entre aniones y cationes se lleva al cabo, el espesor de la película

se incrementa a costa de una reducción de los iones en solución. La reacción entre las especies iónicas terminará cuando el producto iónico sea igual a la constante del producto de solubilidad; en ese instante el espesor de la película alcanzará su valor de saturación.

Por otro lado, como se observa en la Fig. 2, la razón de depósito disminuye y el espesor límite se incrementa al aumentar el pH de la solución. Este comportamiento puede ser atribuido a que cuando se tiene un pH alto (entre 11 y 11.5), los iones  $\text{Cd}^{2+}$  tienen mayor probabilidad de estar ligados a la molécula de  $\text{NH}_3$  formando el complejo tetra-amine-cadmio ( $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ ), de forma que el producto iónico del  $\text{Cd}^{2+}$  y  $\text{OH}^{1-}$  no excede a la constante de producto de solubilidad del  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ , por lo que la razón de depósito disminuye, pues bajo estas condiciones la reacción entre aniones y cationes es más lenta. Este hecho también da lugar a que las soluciones conserven su estabilidad durante un tiempo más largo (*i.e.*, sin señales de precipitados en las mismas), lo cual conduce a que el espesor de saturación sea mayor para mayor pH. Para un pH menor que 11, el compuesto se precipita en el seno de la solución a los pocos minutos de iniciado el proceso, deteniéndose el depósito sobre el sustrato. Las películas mostraron una adherencia excelente al sustrato, independientemente del pH, pero solamente a partir de soluciones con pH del orden de 11.5 se obtuvieron películas altamente transparentes y de espesor homogéneo. Los espesores mostrados en la Fig. 2, corresponden a películas con un tratamiento térmico a  $200^\circ\text{C}$  adicional durante 10 min.

### 3.1.2. Variación del espesor con la concentración de peróxido

En la Fig. 3 se ha graficado el espesor de las películas en función de la concentración de peróxido de hidrógeno. En todos los casos el pH fue de 11.5, el tiempo de depósito de 10 min. y la temperatura de  $45^\circ\text{C}$ . Es notable que a medida que la cantidad de peróxido en las soluciones se aumenta, la razón de depósito tiende primero a incrementarse hasta alcanzar un valor máximo, para luego decrecer al tener cantidades de peróxido relativamente altas. Éste es un comportamiento observado independiente de la temperatura de la solución durante el proceso de depósito. La tendencia creciente del espesor con la concentración de peróxido indica que éste puede estar actuando como un catalizador en el proceso de depósito, además de aportar radicales  $\text{OH}^{1-}$  (debido a una posible reacción bimolecular [12]) y oxígeno (debido a su descomposición usual en oxígeno y agua). Esto último posiblemente provoca un incremento en las concentraciones de  $\text{OH}$  y  $\text{O}^{2-}$ , con lo cual los productos iónicos de estos iones y del  $\text{Cd}^{2+}$ , podrían más fácilmente exceder las constantes del producto de solubilidad de los compuestos  $\text{CdO}_2$ ,  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  y  $\text{CdO}$ , respectivamente. Esto explicaría el incremento en la razón de depósito a medida que la cantidad de peróxido se incrementa hasta cierto límite, para luego decrecer debido a la precipitación del hidróxido, peróxido u óxido de cadmio en la solución.

### 3.2. Caracterización estructural

En el análisis de los espectros de difracción de rayos X se utilizaron los factores de difracción para átomos neutros que aparecen en *International Tables for X-ray Crystallography* [13]. Las estructuras cristalinas de las fases observadas se refinaron mediante la técnica de Rietvel, usando el programa DBWS-9411 [14]. Para obtener el tamaño de grano, el perfil

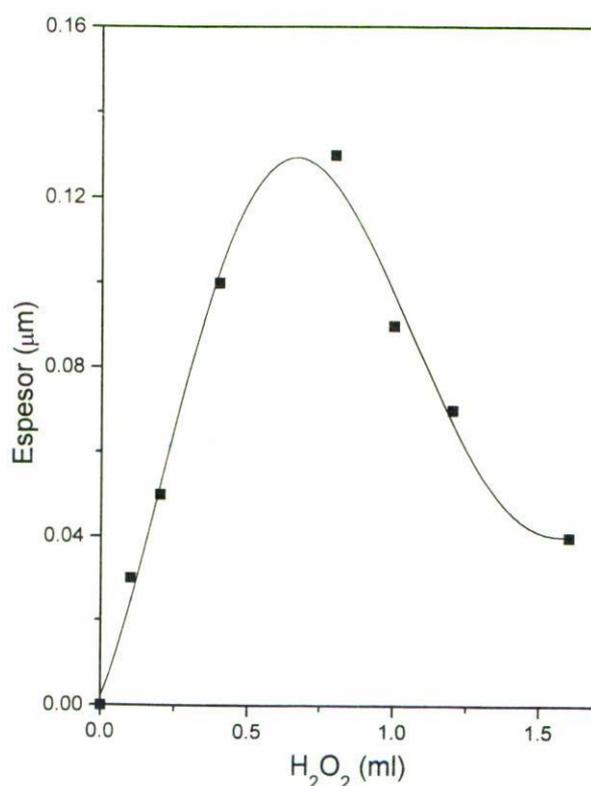


FIGURA 3. Gráfico de espesor *vs.* cantidad de peróxido de películas preparadas a 45°C durante 10 min.

de los picos se modeló con la pseudofunción de Voigt modificada por Thompson *et al.* [15], en donde los parámetros de ajuste son el tamaño de grano promedio y el microesfuerzo en la red. La contribución no cristalina del sustrato al espectro de difracción de rayos X se modeló filtrando la transformada de Fourier de los residuos obtenidos después de refinar la estructura de las fases cristalinas [16].

De acuerdo con los estudios de difracción de rayos X realizados, las películas preparadas con soluciones mantenidas a temperatura ambiente (25°C) son amorfas, mientras que aquellas preparadas con soluciones a temperaturas mayores a 40°C resultaron ser policristalinas.

En la Fig. 4 se muestran los espectros de difracción de rayos X de una película antes (a) y después (b) de recocida. Ésta se preparó a partir de una solución con pH de 11.3 unidades y con 0.3 ml de peróxido de hidrógeno. La película se depositó a 50°C y el tratamiento se realizó en oxígeno seco a una temperatura de 200°C. El comportamiento de la estructura cristalina del material que se muestra en la Fig. 4 resultó ser independiente de las condiciones (gas y temperatura) en que se realicen los procesos de recocido.

El espectro de difracción de rayos X mostrado en la Fig. 4(a) indica la naturaleza policristalina del material sin tratamiento térmico. En este caso, en el espectro de difracción aparecen cuatro picos de intensidad apreciable situados en las posiciones angulares  $2\theta$  de 28.9°, 33.6°, 48.29° y 57.3°, siendo el situado en 33.6° el de intensidad dominante. Las dis-

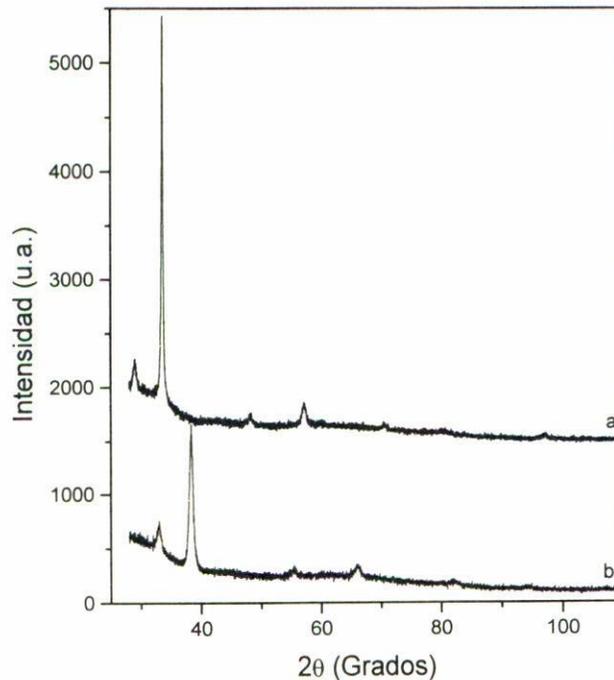


FIGURA 4. Espectros de difracción de rayos X de una muestra depositada a 50°C, (a) antes y (b) después de un recocido a 200°C en atmósfera de oxígeno durante 3 h.

tancias interplanares calculadas a partir de estos valores concuerdan bastante bien con las reportadas para las orientaciones (111), (002), (022) y (113) de la fase cúbica del peróxido de cadmio ( $\text{CdO}_2$ ), respectivamente [17].

Una vez que la película policristalina es recocida, su estructura cristalina se modifica de acuerdo al espectro de difracción mostrado en la Fig. 4(b). En este caso se observan dos picos de intensidad apreciable, los cuales corresponden al CdO [18] que cristaliza con la estructura del cloruro de sodio. El de intensidad dominante situado en  $2\theta = 38.22^\circ$  es el asociado a la dirección (002), y el localizado en  $2\theta = 32.9^\circ$  a la dirección (111). Los picos de difracción de intensidad débil situados en  $55.4^\circ$ ,  $66.04^\circ$  y  $82.08^\circ$  corresponden a las direcciones (022), (113) y (004) del CdO, respectivamente.

Por otro lado, el análisis de los datos de los espectros de difracción de las películas policristalinas sin y con un tratamiento térmico indicaron que, en la transformación de peróxido a óxido de cadmio, se preservan tanto la estructura como la orientación preferencial: ambos materiales tienen estructura cúbica con una orientación preferencial en la dirección (011) y con un mismo tamaño de grano de  $190 \pm 20 \text{ \AA}$ , pero el CdO obtenido después del recocido tiene un ensanchamiento adicional de los picos de difracción debido a cierta deformación causada por esfuerzos en la red cristalina.

Los valores de las constantes de red calculados fueron de  $5.3504 \pm 0.0005 \text{ \AA}$  y  $4.6930 \pm 0.0007 \text{ \AA}$  para el  $\text{CdO}_2$  y CdO, respectivamente. Ambos valores difieren poco de  $5.3130 \text{ \AA}$  [17] y  $4.6953 \text{ \AA}$  [18], que son los valores correspondientes a  $\text{CdO}_2$  y CdO, reportados en la literatura. El incremento en el tamaño de la celda unitaria del  $\text{CdO}_2$

TABLA I. Concentración de electrones ( $n$ ), movilidad Hall ( $\mu$ ), ancho de banda indirecta ( $E_i$ ) y ancho de banda directa ( $E_d$ ) de muestras recocidas a 275°C en oxígeno seco durante (a) 8 h, (b) 4 h, y (c) 2 h, respectivamente.

Muestra	$n$ ( $\times 10^{18}$ cm $^{-3}$ )	$\mu$ (cm $^2$ /Vseg)	$E_i$ (eV)	$E_d$ (eV)
a	43.5	27	0.96	2.65
b	10.2	53	1.19	2.73
c	8.9	85	1.11	2.63

puede atribuirse a los esfuerzos producidos por los radicales OH y moléculas de NH $_3$  en su interior.

### 3.3. Caracterización eléctrica y óptica

#### 3.3.1. Propiedades eléctricas

La resistividad del material policristalino, tal como se obtiene del proceso de depósito químico, fue determinada a partir de las mediciones corriente-voltaje realizadas en películas con contactos de aluminio evaporado, encontrándose que es bastante alta ( $10^5$ – $10^7$   $\Omega$ -cm), por lo cual no fue posible realizar mediciones Hall. Una vez que se le somete al tratamiento térmico, su resistividad se reduce en gran medida. Las mediciones Hall realizadas indicaron que este material es tipo N en todos los casos.

En la Tabla I se presentan los valores de las concentraciones y movilidades de electrones de películas recocidas a 275°C en atmósfera de oxígeno seco. La duración del proceso en cada uno de los casos se indica al pie de la misma. En esta tabla se han incluido las energías del ancho de banda directa y la asociada a las transiciones indirectas, obtenidas a partir de mediciones de transmitancia en el UV siguiendo un procedimiento que se describirá más adelante.

En la Tabla I puede verse que la concentración de electrones ( $n$ ) es del orden de  $10^{19}$  cm $^{-3}$ , mientras que la movilidad Hall de los electrones ( $\mu$ ) es relativamente pequeña (57 cm $^2$ /Vs, en promedio). Fue observado que la concentración de portadores en el material tiende a incrementarse ligeramente con el tiempo y la temperatura del recocido, con un comportamiento opuesto para la movilidad. Debe notarse que los valores de las concentraciones de portadores y movilidades medidos en este trabajo son del orden de los reportados para el CdO policristalino preparados por otros métodos [4, 7, 9].

#### 3.3.2. Propiedades ópticas

A. Características en el infrarrojo. En la Fig. 5 se muestran los espectros de transmitancia en el IR de una película antes y después de recocida. El recocido en este caso se realizó a 275°C en atmósfera de oxígeno seco, por un lapso de 6 horas. En el espectro mostrado en la Fig. 5(a) se observa una banda de absorción relativamente extendida, la cual parece estar formada por la superposición de dos bandas, como lo sugiere la presencia de los máximos de absorción indicados en la figura. Estos máximos están situados en los números de onda 3379 cm $^{-1}$  y 3446 cm $^{-1}$ , valores que concuerdan bastante bien con los reportados para

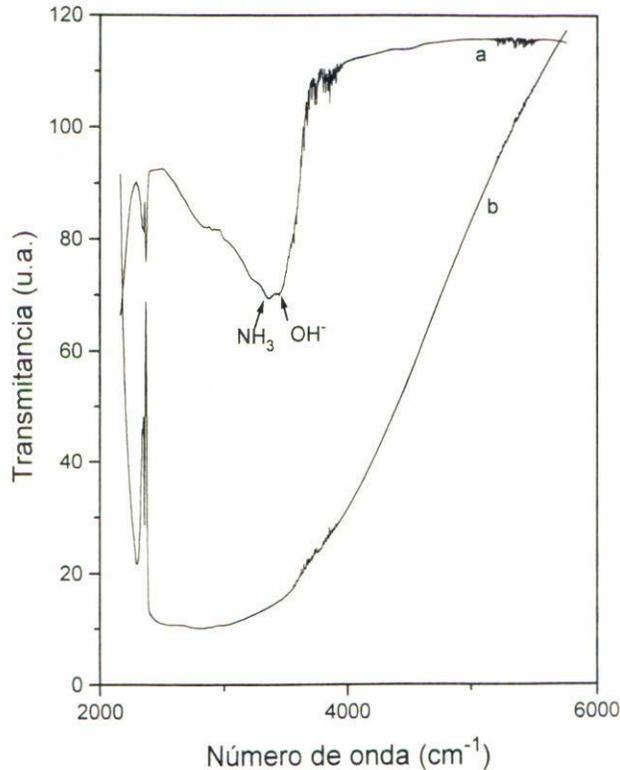


FIGURA 5. Espectros de transmitancia en el infrarrojo de una película (a) antes y (b) después de recocida a 275°C durante 6 h en atmósfera de oxígeno.

$\text{OH}^-$  y  $\text{NH}_3$  contenidos en sólidos (los valores reportados son, respectivamente,  $3380\text{ cm}^{-1}$  y  $3440\text{ cm}^{-1}$  [19]). La presencia de los radicales  $\text{OH}^-$  y las moléculas de  $\text{NH}_3$  es esperada, pues son subproductos posibles de la serie de reacciones químicas que ocurren durante el depósito del material. La banda de absorción del agua contenida en un sólido (*i.e.*, la de un sólido hidratado) yace en  $3300\text{ cm}^{-1}$  [21], valor que está comprendido en el intervalo de números de onda sobre el cual se extiende la banda mostrada en la Fig. 5(a). Por otro lado, ni la fase  $\gamma$  del  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  identificada por tres bandas de absorción situadas en  $3240\text{ cm}^{-1}$ ,  $3530\text{ cm}^{-1}$  y  $3580\text{ cm}^{-1}$ , ni la fase  $\beta$  identificada por una banda situada en  $3600\text{ cm}^{-1}$  [20] son aparentes en el espectro mostrado.

Una vez que el material es sometido a un proceso térmico (ver Fig. 5(b)), las bandas asociadas a las moléculas de  $\text{NH}_3$  y  $\text{OH}^-$  desaparecen y la transmitancia del material tiende a disminuir a partir de números de onda del orden de  $6000\text{ cm}^{-1}$  hasta alcanzar su mínimo valor en el intervalo de números de onda entre  $2500\text{ cm}^{-1}$  y  $3500\text{ cm}^{-1}$ .

La reducción de la transmitancia en el intervalo entre  $2500\text{ cm}^{-1}$  y  $3500\text{ cm}^{-1}$  puede explicarse como sigue: antes del tratamiento térmico se tiene un semiconductor con baja densidad de portadores. Al recocer, además de los cambios estructurales mencionados, se observa un incremento apreciable de la densidad de portadores de carga, causando la degeneración del semiconductor. Puesto que la masa efectiva reportada para el  $\text{CdO}$  está entre  $0.2 m_0$  y  $0.05 m_0$  [7], y dada la concentración de electrones medida (del orden de  $10^{19}\text{ cm}^{-3}$ ), habrá fuerte absorción por el plasma de electrones en el intervalo entre

2100 y 4200  $\text{cm}^{-1}$ . Es decir, la reducción de la transmitancia observada en el infrarrojo se debe posiblemente a las oscilaciones de plasma del gas de electrones libres, al tenerse un semiconductor degenerado.

Las observaciones anteriores y los resultados del análisis estructural por rayos X indican que el material preparado en el proceso de baño químico no es  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ , que es el producto usualmente obtenido [10] en un proceso de este tipo. Más bien, cuando la temperatura en el proceso de depósito es del orden de  $40^\circ\text{C}$  (o mayor), la descomposición química del peróxido de hidrógeno en solución promueve principalmente la formación de  $\text{CdO}_2$  policristalino que es estabilizado por las moléculas de  $\text{NH}_3$  y  $\text{OH}$  en su interior. En el proceso de recocido este material se transforma en  $\text{CdO}$ , sin modificación de la fase cúbica ni de la orientación preferencial.

B. Características en el ultravioleta. La energía del ancho de banda óptico para transiciones directas y la asociada a las transiciones indirectas de menor energía fueron determinadas de los datos de transmitancia de luz UV con incidencia normal. Para ello se siguió un método similar al propuesto por Neumann *et al.* [22]. En términos generales, el procedimiento consiste en obtener el coeficiente de extinción del material mediante un ajuste numérico de los datos experimentales a la expresión para la transmitancia obtenida de la teoría electromagnética [23]. Para ello el índice de refracción en función de la longitud de onda y el espesor de la película deben ser conocidos, pero el método en consideración presupone que en la región de absorción fuerte el índice de refracción puede tomarse como constante. En este trabajo se tomó un valor de 2.1 para el índice de refracción y el espesor fue determinado según se ha explicado en la parte correspondiente a los detalles experimentales. Este valor del índice de refracción se midió por elipsometría en  $\text{CdO}$  depositado químicamente sobre sustratos de silicio.

Una vez calculado el coeficiente de extinción, se puede determinar el coeficiente de absorción  $\alpha$  [23]. Dado que para las transiciones directas [24]

$$\alpha(E) = \frac{A}{E}(E_d - E)^{\frac{1}{2}}, \quad (1)$$

se construye un gráfico  $(\alpha E)^2$  vs.  $E$  y se ajusta a una recta cuya extrapolación en  $\alpha E = 0$  es la energía  $E_d$  que caracteriza a este tipo de transiciones. En la ecuación anterior la constante  $A$  es independiente de la energía ( $E$ ) de los fotones.

Un procedimiento análogo al descrito fue utilizado en la determinación de la energía característica  $E_i$  para las transiciones indirectas de menor energía. En el caso de transiciones indirectas [24]

$$\alpha(E) = \frac{B}{E}(E_i - E \pm E_f)^2, \quad (2)$$

en donde  $B$  es una constante independiente de  $E$ , y  $E_f$  es la energía de los fonones que participan. Aquí la energía de los fonones se consideró despreciable. En este caso,  $(\alpha E)^{1/2}$  vs.  $E$  se ajusta a una recta cuya extrapolación en  $\alpha E = 0$  corresponde a  $E_i$ .

En la Fig. 6 se muestran los espectros de transmitancia en el UV de una película policristalina (de  $0.12 \mu\text{m}$  de espesor): a) antes y b) después de recocida a  $200^\circ\text{C}$  en oxígeno por un lapso de 3 horas. Los espectros de transmitancia en el IR correspondientes son los

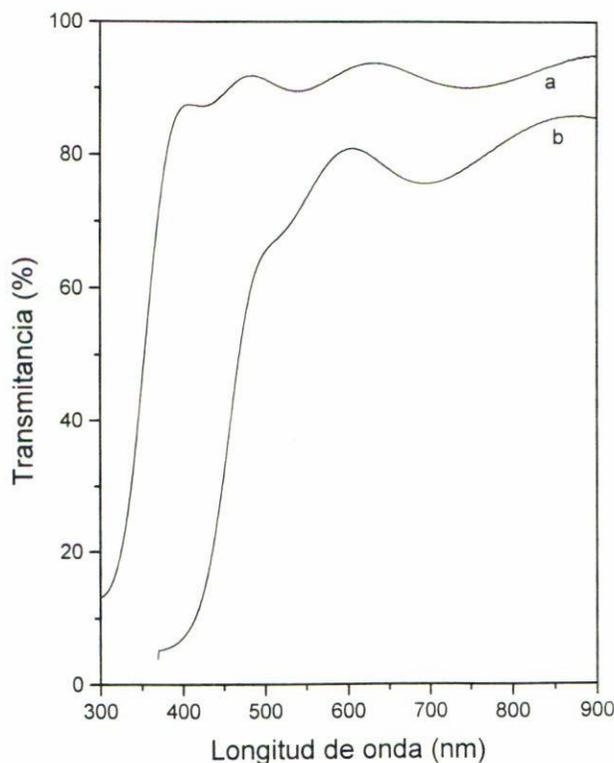


FIGURA 6. Espectros de transmittancia en el ultravioleta de una película (a) antes y (b) después de recocida. Los espectros de transmittancia en el infrarrojo correspondientes son los mostrados en la Fig. 5.

mostrados en la Fig. 5. Como es evidente en la Fig. 6, las películas sin tratamiento térmico tienen buena transparencia, la cual se ve reducida cuando se les somete a un recocido. En general, la transparencia del material resultó ser dependiente de las condiciones (tiempo, temperatura y ambiente) de recocido. La reducción en la transparencia del material es más marcada cuando el proceso de recocido se lleva a cabo a temperaturas del orden de  $300^{\circ}\text{C}$  o mayores. Un efecto similar, aunque menos marcado, se observa cuando el proceso se lleva a cabo a temperaturas menores a la anterior, pero durante tiempos relativamente largos (mayores a 3 h). En otras palabras, para preparar películas de buena transparencia es recomendable recocerlas a temperaturas entre  $200$  y  $275^{\circ}\text{C}$ .

En las Figs. 7 y 8 se muestra los gráficos  $(\alpha E)^2$  vs.  $E$  y  $(\alpha E)^{1/2}$  vs.  $E$ , a partir de los cuales se determinaron las energías  $E_d$  y  $E_i$ , respectivamente. Éstos se construyeron a partir de los valores del coeficiente de absorción de películas recocidas a  $275^{\circ}\text{C}$  durante 8 h, 4 h, y 2 h. Las concentraciones de electrones y movilidades respectivas son las que aparecen en la Tabla I, acompañando a los valores de  $E_d$  y  $E_i$  correspondientes.

El comportamiento lineal de las curvas  $(\alpha E)^2$  vs.  $E$  de la Fig. 7 indica que en el proceso de absorción los electrones llevan al cabo una transición directa de la banda de valencia a la de conducción, con una energía característica  $E_d$ . La energía asociada a las transiciones directas  $E_d$  es, en todos los casos ligeramente mayor a  $2.3$  eV (que es el valor utilizado como parámetro en el modelo teórico desarrollado en la Ref. [6]).

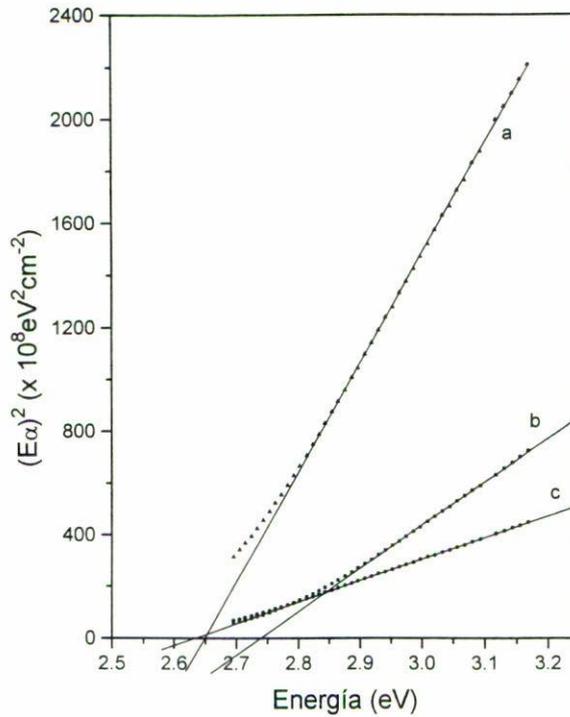


FIGURA 7. Gráficos  $(\alpha E)^2$  vs.  $E$  de películas recocidas a  $275^\circ\text{C}$  en oxígeno seco durante (a) 8 h, (b) 4 h. y (c) 2 h.

Este corrimiento de  $E_d$  hacia altas energías se debe a que para estas concentraciones de portadores el material ya es degenerado, ocurriendo el desplazamiento Moss-Burstein [24]. De hecho, debido a que en el CdO la masa efectiva de los electrones es relativamente baja [7], se ha sugerido que su degeneración ocurre a concentraciones de electrones aun menores que las reportadas aquí. El valor promedio de  $E_d$  para concentraciones de portadores del orden de las mostradas en la Tabla I es aproximadamente 2.67 eV.

En la Fig. 8 se muestran las curvas  $(\alpha E)^{1/2}$  vs.  $E$  en el intervalo de energías desde 1.3 hasta 1.5 eV, incluyendo las rectas obtenidas en base a un ajuste por regresión lineal de los puntos mostrados en la misma. El comportamiento observado en este intervalo de energías indica que los electrones tienen transiciones indirectas con las energías características  $E_i$  indicadas en la Tabla I. Estas energías, cuyo promedio es de 1.07 eV están en buen acuerdo con el valor de 1.2 eV que es el valor esperado a partir del cálculo teórico de la estructura de bandas hecho por Maschke y Rössler [6]. Un análisis similar realizado para el CdO<sub>2</sub> policristalino indicó que su ancho de banda óptico es del orden de 3.4 eV, asociado a transiciones directas.

#### 4. CONCLUSIONES

Se prepararon películas transparentes de CdO por el método de baño químico (*chemical bath deposition*) y se analizaron algunas de sus propiedades físicas. A diferencia de otros

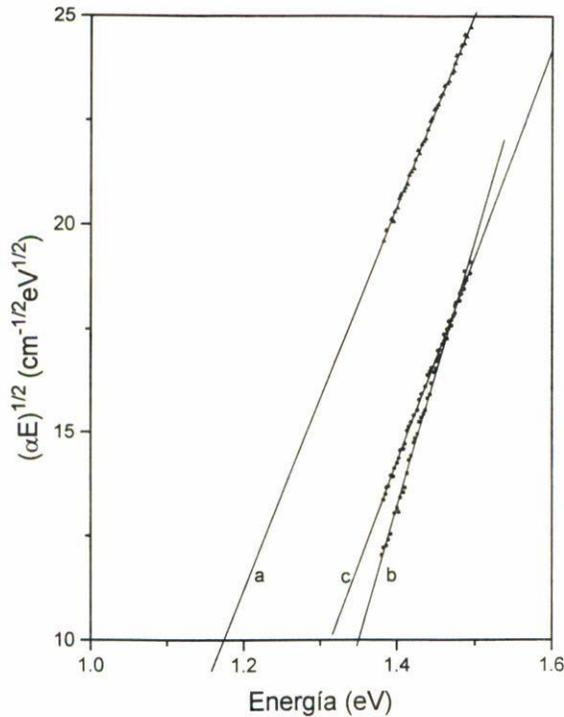


FIGURA 8. Gráficos  $(\alpha E)^{1/2}$  vs.  $E$  para las mismas películas de la Fig. 7.

trabajos relacionados al tema, en los cuales se han utilizado únicamente soluciones alcalinas de una sal de cadmio, en éste se han utilizado soluciones con cantidades pequeñas de peróxido de hidrógeno. Este reactivo juega los papeles de catalizador y fuente de iones de oxígeno y oxídrido, lo cual hace que el depósito del material sea más rápido y eficiente, permitiendo además que el proceso pueda realizarse incluso a temperatura ambiente.

Usualmente el método de baño químico utilizado en la elaboración del CdO produce películas amorfas de hidróxido de cadmio, pero en este caso la presencia del peróxido de hidrógeno promueve la formación de películas amorfas o policristalinas dependiendo de la temperatura la solución. Las películas policristalinas resultaron ser peróxido de cadmio con iones oxhídrido y moléculas de amoníaco en su interior. De este material se obtuvieron las películas de óxido de cadmio policristalinas mediante un recocido a temperaturas tan bajas como  $200^{\circ}\text{C}$ , observándose que en la transformación de peróxido a óxido, la fase cristalina y la orientación preferenciales son preservadas.

Las propiedades electro-ópticas del material policristalino recocido resultaron ser aproximadamente independientes del tiempo de duración de este proceso, observándose que para tiempos de recocido de sólo 30 minutos es posible obtener CdO altamente conductor y de buena transparencia en el visible. Bajo las condiciones de recocido utilizadas en este trabajo el material tiene una concentración de electrones del orden de  $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , con una movilidad promedio del orden de  $50 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , ancho de banda directo cercano a 2.67 eV, y ancho de banda indirecto del orden de 1.07 eV. La energía asociada a las transiciones directas fue mayor al valor aceptado de 2.3 eV, lo cual se atribuyó al efecto Moss-Burnstein en semiconductores degenerados.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores desean expresar su agradecimiento a la Srita. Marcela Guerrero por su valiosa colaboración en las mediciones de transmitancia y a la Srita. Emma Luna por su ayuda en la preparación del material.

## REFERENCIAS

1. A. Catalano, *Record of the 24th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, Hawaii, USA (1994) p. 52.
2. B.L. Sharma and R.K. Purohit, *Semiconductor Heterojunctions*, Pergamon Press (1974) Cap. 8.
3. Z.A. Shukri, L.S. Yip, C.X. Qui, I. Shih, and C.H. Champness, *Technical Digest of the 7th International Photovoltaic Science and Engineering Conference*, Nagoya, Japan (1993) p. 409.
4. T.L. Chu and Shirley S. Chu, *J. of Electronic Mat.* **19** (1990) 1003.
5. Z.M. Jarzebcki, *Oxide Semiconductors*, Edited by B.R. Pamplin, Pergamon Press (1973) p. 239.
6. K. Maschke and U. Rössler, *Phys. Stat. Sol.* **29** (1968) 203.
7. K. Tanaka, A. Kunioka, and Y. Sakai, *Jap. J. of Appl. Phys.* **8** (1969) 681.
8. J. Kocka and C. Konák, *Phys. Stat. Sol. (b)* **43** (1971) 731.
9. G. Pathak and R. Lal, *Thin Solid Films* **245** (1994) 17.
10. M. Ocampo, A.M. Fernández and P.J. Sebastian, *Semicon. Sci. and Technol.* **8** (1993) 750.
11. R.C. Kainthla, D.K. Pandya, and K.L. Chopra, *J. of Electrochem. Soc.* **127** (1980) 277.
12. T. Uzer, B.D. Macdonald, Y. Guan, and D.L. Thompson, *Chem. Phys. Lett.* **152** (1988) 405.
13. International Tables for X-ray Crystallography, Vol. IV. Kynoch Press, Birmingham (1952).
14. R.A. Young, A. Sakthivel, T.S. Moss, and C.O. Paiva-Santos, *J. Appl. Cryst.* **28** (1995) 366.
15. P. Thompson, D.E. Cox, and J.B. Hastings, *J. Appl. Crystallogr.* **20** (1974) 445.
16. R. Ramirez, M.A. Lucatero, and Bokhimi, (en preparación).
17. C.W.W. Hoffman, R.C. Ropp, and R.W. Mooney, *J. of Amer. Chem. Soc.* **81** (1959) 3830.
18. JPDF Card No. 5-0640.
19. A.C. Adams, *Solid State Technol.* **23**, No. 4, (1983) 135.
20. A. Riou, Y. Cudennec, et Y. Gerault, *Mat. Res. Bull.* **25** (1990) 987.
21. M. Schmidt and H.D. Lutz, *Mat. Res. Bull.* **26** (1991) 605.
22. W. Horig, H. Neumann, H. Sobota, S. Schumann, and G. Kuhn, *Thin solid Films* **48** (1978) 67.
23. O.S. Havens, *Physics of Thin Films*, Vol. 2, Edited by G. Hass and R.E. Thun, Academic Press (1964), pp. 193-238.
24. E.J. Johnson, *Semiconductors and Semimetals*, Vol. 3, Edited by R.K. Willardson and A.C. Beer, Academic Press (1987), Cap. 6.